

3/7/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014334988 \*\*Image available\*\*

WPI Acc.No: 2002-155691/200221

**Covalently and ionically crosslinked polymer preparation, for use as electrochemical and separating membranes, comprises crosslinking acid-, sulfinate- and amine-functional polymers**

Patent Assignee: UNIV STUTTGART INST CHEM VERFAHRENSTECH (UYST-N); UNIV STUTTGART (UYST-N); KERRES J (KERR-I); TANG C (TANG-I); ZHANG W (ZHAN-I)

Inventor: KERRES J; TANG C; ZHANG W

Number-of Countries: 097 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

DE 10024576	A1	20011122	DE 1024576	A	20000519	200221 B
-------------	----	----------	------------	---	----------	----------

<b>WO 200187992</b>	A2	20011122	WO 2001EP5644	A	20010517	200221
---------------------	----	----------	---------------	---	----------	--------

AU 200181776	A	20011126	AU 200181776	A	20010517	200222
--------------	---	----------	--------------	---	----------	--------

EP 1292632	A2	20030319	EP 2001960223	A	20010517	200322
------------	----	----------	---------------	---	----------	--------

			WO 2001EP5644	A	20010517	
--	--	--	---------------	---	----------	--

BR 200110876	A	20030311	BR 200110876	A	20010517	200323
--------------	---	----------	--------------	---	----------	--------

			WO 2001EP5644	A	20010517	
--	--	--	---------------	---	----------	--

KR 2003007583	A	20030123	KR 2002714862	A	20021106	200336
---------------	---	----------	---------------	---	----------	--------

CN 1433442	A	20030730	CN 2001809773	A	20010517	200365
------------	---	----------	---------------	---	----------	--------

<b>US 20030208014</b>	A1	20031106	WO 2001EP5644	A	20010517	200374
-----------------------	----	----------	---------------	---	----------	--------

			US 2003275854	A	20030512	
--	--	--	---------------	---	----------	--

JP 2003533560	W	20031111	JP 2001585209	A	20010517	200375
---------------	---	----------	---------------	---	----------	--------

			WO 2001EP5644	A	20010517	
--	--	--	---------------	---	----------	--

Priority Applications (No Type Date): DE 1024576 A 20000519

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 10024576	A1	11	C08J-005/24		
-------------	----	----	-------------	--	--

WO 200187992	A2	G	C08F-008/00		
--------------	----	---	-------------	--	--

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

AU 200181776	A	C08F-008/00	Based on patent WO 200187992
--------------	---	-------------	------------------------------

EP 1292632	A2	G	C08G-075/00	Based on patent WO 200187992
------------	----	---	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

BR 200110876	A	C08F-008/00	Based on patent WO 200187992
--------------	---	-------------	------------------------------

KR 2003007583	A	C08G-075/00	
---------------	---	-------------	--

CN 1433442 A C08G-075/00  
US 20030208014 A1 C08F-130/04  
JP 2003533560 W 50 C08G-085/00 Based on patent WO 200187992

Abstract (Basic): DE 10024576 A1

NOVELTY - Covalently and ionically crosslinked polymers (I) are prepared by crosslinking polymers having acid groups, polymers having sulfinate groups and polymers having tertiary amine groups with polyfunctional haloalkanes or haloaromatics.

DETAILED DESCRIPTION - Covalently and ionically crosslinked polymers (I), including blends of (I) and membranes comprising (I), are prepared by crosslinking polymers having acid groups of formula (II), (III) and/or (IV), polymers having sulfinate groups of formula (V) and polymers having tertiary amine groups of formula (VI) with polyfunctional haloalkanes or haloaromatics to form crosslinks of formula (Ia)-(Ic).

SO<sub>3</sub>M (II)

PO<sub>2</sub>M<sub>2</sub> (III)

COOM (IV)

SO<sub>2</sub>M (V)

NR<sub>2</sub> (VI)

polymer-SO<sub>2</sub>-Y-polymer (Ia)

M=H, metal or ammonium;

R=alkyl, hydroxyalkyl or aryl, or NR<sub>2</sub> is pyridyl or another tertiary N-containing heteroaromatic or heterocyclic group;

X=Hal or OR;

Hal=F, Cl, Br or I;

Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, arylene, (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-arylene or CH<sub>2</sub>-arylene-CH<sub>2</sub>; and

x=3-12.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for the preparation of (I), comprising: dissolving the polymers in N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone (NMP), dimethyl sulfoxide or sulfolane; adding the crosslinker; homogeneously dispersing the crosslinker in the polymer solution by stirring; filtering and degassing the polymer solution; spreading a thin film of the polymer solution on a substrate (e.g. a glass or metal plate or a woven or non-woven fabric); removing the solvent by heating to 80-130 degrees C and/or applying a vacuum or in a circulating-air dryer; optionally removing the film from the substrate; and treating the film in dilute (1-70%) mineral acid and then deionized water at a temperature between room temperature and 95 degrees C.

USE - Membranes comprising (I) are useful both in electrochemical applications, especially fuel cells (operating with hydrogen or methanol at 0-180 degrees C), electrochemical cells, secondary batteries and electrolysis cells, and in membrane separation processes, e.g. gas separation, pervaporation, perstraction, reverse osmosis,

electrodialysis or dialysis.

ADVANTAGE - (I) combine the hydrolytic stability of covalently crosslinked polymers with the flexibility and good water retention of ionically crosslinked polymers.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

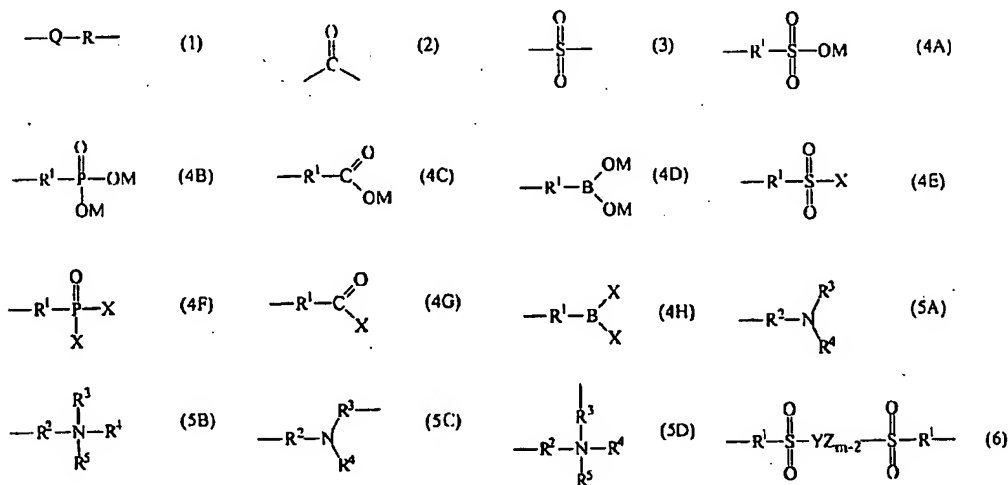
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/87992 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 8/00 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK [DE/DE]; Böblinger Strasse 72, 70199 Stuttgart (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05644 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen [DE/DE]; Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG, Wei [CN/DE]; Pfaffenwaldring 54, 70569 Stuttgart (DE). TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469 Weinheim (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 2001 (17.05.2001) (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; Luderschmidt, Schüler & Partner, John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 24 576.5 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IONICALLY AND COVALENTLY CROSS-LINKED POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES

(54) Bezeichnung: KOVALENT UND IONISCH VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN



(57) Abstract: The present invention relates to ionically and covalently cross-linked polymers and polymer membranes having recurrent units of the general formula (1), wherein Q is a link, oxygen, sulfur, (2) or (3) and the R radical is a divalent radical of an aromatic or heteroaromatic compound, and which are characterized in that a) R radical comprises at least partially substituents of general formula (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) and/or (4H), b) R radical comprises at least partially substituents of the general formula (5A) and/or (5B) and/or the R radical is at least partially a group of the general formula (5C) and/or (5D) and c) the R radical comprises at least partially bridges of the general formula (6) linking at least to R radicals together, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, M, X, Y, Z and m having the herein-mentioned meanings.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft kovalent und ionisch vernetzte Polymere aufweisend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (Formel 1), (1) worin Q eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel, (Formel 2) oder (2) (Formel 3) ist und (3) der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

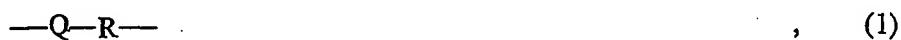
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

ist, welche sich dadurch auszeichnen, dass a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H) aufweist, (Formula)(4A) (Formula)(4B) (Formula)(4C) (Formula)(4D) (Formula) (4E). (Formula)(4F) (Formula) (4G) (Formula)(4H) b) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B) aufweist, (Formula)(5A) (Formula) (5B) und/oder der Rest R zumindest teilweise eine Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist (Formula)(5A) (Formula)(5B) und c) der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweist, (Formula) (6) die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>, M, X, Y, Z und m die in der Beschreibung wiedergegebene Bedeutung haben.

## Kovalent und ionisch vernetzte Polymere und Polymermembranen

5

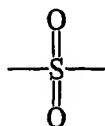
Die vorliegende Erfindung betrifft kovalent und ionisch vernetzte Polymere,  
insbesondere kovalent und ionisch vernetzte Polymere aufweisend wiederkehrende  
10 Einheiten der allgemeinen Formel



worin Q eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel,



oder (2)



ist und (3)

der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen  
Verbindung ist. Weiterhin beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur  
Herstellung der kovalent und ionisch vernetzten Polymere sowie ihre Verwendung,  
15 insbesondere in Brennstoffzellen.

Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) sind bereits  
bekannt. Zu ihnen gehören beispielsweise Polyarylene, wie Polyphenylen und  
Polypyren, aromatische Polyvinylverbindungen, wie Polystyrol und Polyvinylpyridin,  
20 Polyphenylenvinyl, aromatische Polyether, wie Polyphenylenoxid, aromatische  
Polythioether, wie Polyphenylensulfid, Polysulfone, wie <sup>®</sup>Radel R, und  
Polyetherketone, wie PEK. Weiterhin umfassen sie auch Polypyrrole, Polythiophene,  
Polyazole, wie Polybenzimidazol, Polyaniline, Polyazulene, Polycarbazole und  
Polyindophenine.

25

In letzter Zeit hat die Verwendung derartiger Polymere zur Herstellung von  
Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen zunehmend an Bedeutung

- gewonnen. Insbesondere Polymere mit basischen Gruppen, wie Sulfonsäure-Gruppen und Aminogruppen werden vermehrt in der Literatur beschrieben. Die Membranen werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und dienen als Protonenleiter in sogenannten Polyelektrolyt-Membran-
- 5 Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen). Dabei erlauben solche Membranen den Betrieb der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) bei höheren Temperaturen und steigern auf diese Weise die Toleranz des Katalysators gegenüber dem bei der Reformierung als Nebenprodukt entstehenden Kohlenmonoxid deutlich, so daß die Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung wesentlich vereinfacht wird. Nachteilig an
- 10 diesen Membranen ist ihre mechanische Instabilität mit einem geringen E-Modul, einer geringen Reißfestigkeit und einer niedrigen oberen Fließgrenze sowie ihre relativ hohe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.
- Erste Ansätze zur Lösung dieser Probleme werden in den Druckschriften DE 196 22
- 15 337, WO 99/02755 und WO 99/02756 offenbart. DE 196 22 337 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen, das auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen beruht. Dabei weist das kovalente Netzwerk eine gute Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen auf. Nachteilig ist jedoch,
- 20 daß die kovalent vernetzten Iomere und Ionomermembranen wegen des hydrophoben kovalenten Netzwerks leicht austrocknen und deswegen stark verspröden können; sie sind daher für Anwendungen in Brennstoffzellen, insbesondere bei höheren Temperaturen, nur bedingt geeignet.
- 25 Die Druckschriften WO 99/02756 und WO 99/02755 offenbaren ionisch vernetzte Säure-Base-Polymerblends und Polymer(blend)membranen. Ein Vorteil der ionisch vernetzten Säure-Base-Blendmembranen besteht darin, daß die ionischen Bindungen flexibel sind, die Polymere/Membranen auch bei höheren Temperaturen wegen der Hydrophilie der Säure-Base-Gruppen nicht so leicht austrocknen, und deshalb die
- 30 Polymere/Membranen auch bei höheren Temperaturen nicht verspröden. Die in diesen Druckschriften beschriebenen ionisch vernetzten Ionomer(membran)systeme weisen jedoch den Nachteil auf, daß sich die ionischen Bindungen im Temperaturbereich

zwischen 60 und 90°C lösen und die Polymere/Membranen ab diesem Temperaturbereich exorbitant zu quellen beginnen. Daher sind auch diese Membranen für Anwendungen in Brennstoffzellen, insbesondere bei höheren Temperaturen oberhalb von 80°C, nur wenig geeignet.

5

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein vernetztes Polymer mit verbesserten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Das erfindungsgemäße Polymer soll einen geringen spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise kleiner oder gleich 100  $\Omega\text{cm}$  bei 25°C, und  
10 geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol zeigen.

Darüber hinaus soll es eine möglichst gute mechanische Stabilität, insbesondere einen verbesserten E-Modul, eine höhere Reißfestigkeit und ein verbessertes Quellverhalten aufweisen. Vorzugsweise soll es bei einer Temperatur von 90°C in  
15 deionisiertem Wasser um weniger als 100 % quellen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein vernetztes Polymer anzugeben, das in Brennstoffzellen verwendet werden kann. Insbesondere soll das vernetzte Polymer, für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, insbesondere oberhalb von  
20 100°C geeignet sein.

Aufgabe der Erfindung war auch ein Verfahren zur Herstellung des vernetzten Polymers zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Art und Weise, kostengünstig und großtechnisch durchführbar ist.

25

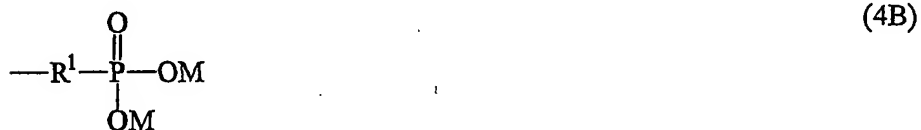
Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein kovalent und ionisch vernetztes Polymer mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des  
30 erfindungsgemäßen vernetzten Polymers werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers, werden in den Verfahrensansprüchen



beschrieben, während die Ansprüche der Verwendungskategorie bevorzugte Verwendungen eines erfindungsgemäßen vernetzten Polymers schützen.

Dadurch, daß man ein kovalent und ionisch vernetztes Polymer aufweisend  
5 wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) zur Verfügung stellt, welches sich dadurch auszeichnet, daß

a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H) aufweist,



wobei die Reste  $R^1$  unabhängig voneinander eine Bindung oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind,

- 5 M Wasserstoff, ein Metallkation, vorzugsweise  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion ist und

X ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist,

- b) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B) aufweist,



- 10 worin  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind, wobei mindestens zwei der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können,

- 15 und/oder der Rest R zumindest teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist



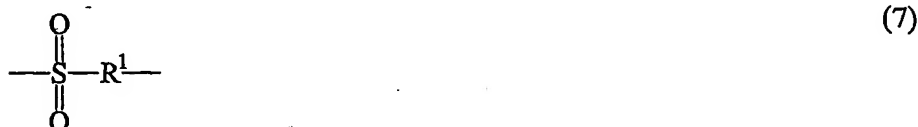
und

- c) der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweist,



die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden,  
wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe ist,

- 5 Z ist Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel



oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen ist und m eine ganze Zahl größer gleich 2 ist,

- gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise ein vernetztes Polymer mit  
10 verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einem höheren E-Modul, einer verbesserter Reißfestigkeit und einem verbesserten Quellverhalten zugänglich zu machen.

- Zugleich zeigen das erfindungsgemäße vernetzte Polymer eine Reihe weiterer  
15 Vorteile. Hierzu gehören unter anderem:

- ⇒ Die dotierten Kunststoffmembranen weisen einen geringen spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise kleiner oder gleich 100 Ωcm bei 25°C, auf.
- 20 ⇒ Die dotierten Kunststoffmembranen besitzen nur eine geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.
- ⇒ Selbst eine extrem dünne Membranen des erfindungsgemäßen vernetzten  
25 Polymers mit einer Gesamtdicke zwischen 10 und 100 μm besitzen

hinreichend gute Materialeigenschaften bei 80°C, insbesondere eine sehr hohe mechanische Stabilität und eine geringe Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol.

- 5   ⇒ Die dotierte Kunststoffmembran ist für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, insbesondere unter Normaldruck, geeignet.

⇒ Die dotierte Kunststoffmembran ist auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig herstellbar.

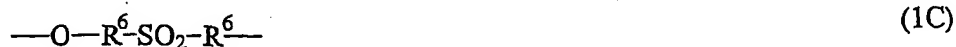
10

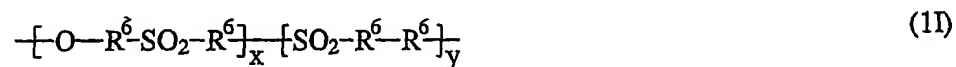
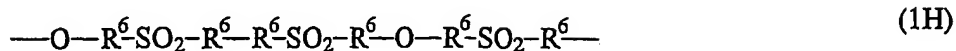
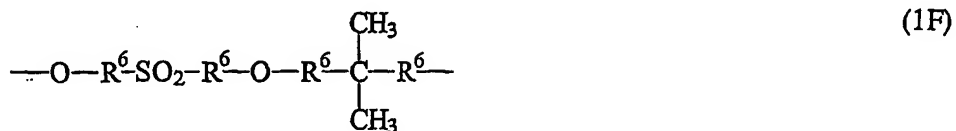
Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Polymer ionisch und kovalent vernetzt. Erfindungsgemäß bezeichnet vernetzte Polymere solche Polymere, deren in Kollektiven vorliegenden lineare oder verzweigte Makromoleküle gleicher oder unterschiedlicher chemischer Identität miteinander zu dreidimensionalen polymeren

- 15   Netzwerken verknüpft werden. Dabei kann die Vernetzung sowohl über die Ausbildung von kovalenten als auch über die Ausbildung von ionischen Bindungen erfolgen. Weitere Einzelheiten können der Fachliteratur, beispielsweise CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995, Stichwort „Vernetzung“ und der an dieser Stelle zitierten Literatur entnommen
- 20   werden.

Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer weist wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1), insbesondere wiederkehrende Einheiten entsprechend den allgemeinen Formeln (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J),

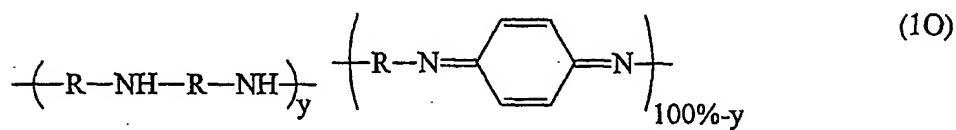
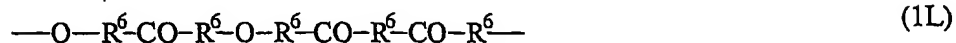
- 25   (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T), auf:



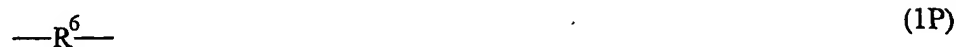


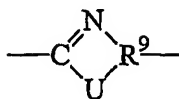
mit  $0 < x, y < 100\%$

bezogen auf die Anzahl aller wiederkehrenden Einheiten



mit  $0 < y < 100\%$

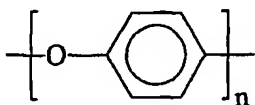




(1T)

- Dabei sind die Reste  $R^6$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines  $C_{10}$ -Aromaten, ein zweiwertiger Rest eines  $C_{14}$ -Aromaten und/oder ein zweiwertiger Pyren-Rest. Ein Beispiel für einen  $C_{10}$ -Aromaten ist Naphthalin, für einen  $C_{14}$ -Aromaten Phenanthren. Das Substitutionsmuster des Aromaten und/oder Heteroaromaten ist beliebig, im Falle von Phenylen beispielsweise kann  $R^6$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein.
- Die Reste  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  bezeichnen ein-, vier- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen und die Reste U, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, stehen für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt.
- Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugten Polymeren mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere, wie <sup>®</sup>Victrex 720 P und <sup>®</sup>Astrel an. Ganz besonders bevorzugte Polymere sind Polyarylether, Polyarylthioether, Polysulfone, Polyetherketone, Polypyrrole, Polythiophene, Polyazole, Polyphenylene, Polyphenylenvinylene, Polyaniline, Polyazulene, Polycarbazole, Polypyrene, Polyindophenine und Polyvinylpyridine, insbesondere:
- Polyarylether:

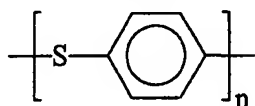
Polyphenylenoxid



(1A-1)

## Polyarylethioether:

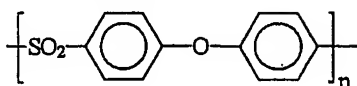
## Polyphenylensulfid



(1B-1)

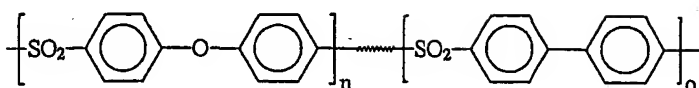
## Polysulfone:

## ®Victrex 200 P



(1C-1)

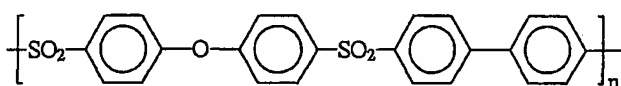
## ®Victrex 720 P



(1I-1)

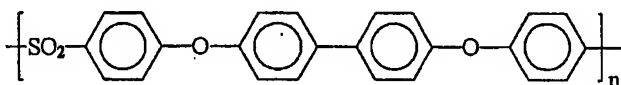
mit  $n > 0$ 

## ®Radel



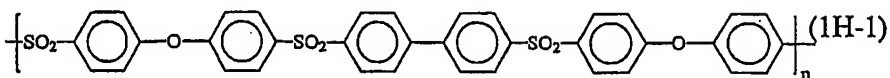
(1G-1)

## ®Radel R



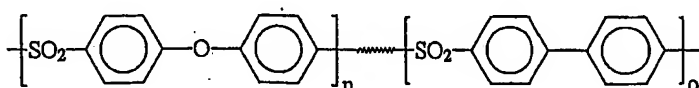
(1E-1)

## ®Victrex HTA



(1H-1)

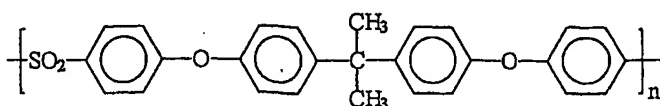
## ®Astrel



(1I-2)

mit  $n < 0$ 

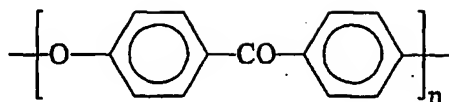
## ®Udel



(1F-1)

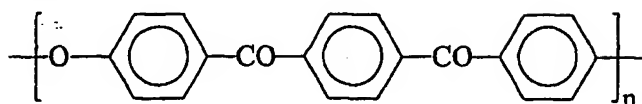
## Polyetherketone:

PEK



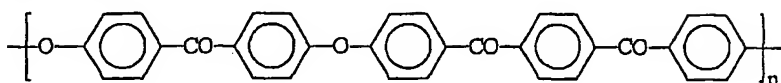
(1J-1)

PEKK



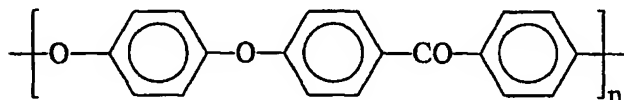
(1K-1)

PEKEKK



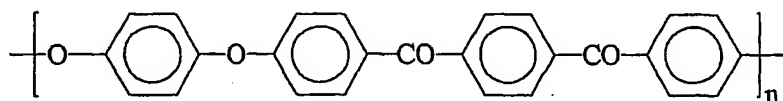
(1L-1)

PEEK



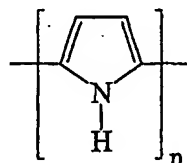
(1M-1)

PEEKK



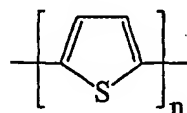
(1N-1)

## Polypyrrole:



(1P-1)

## Polythiophene:

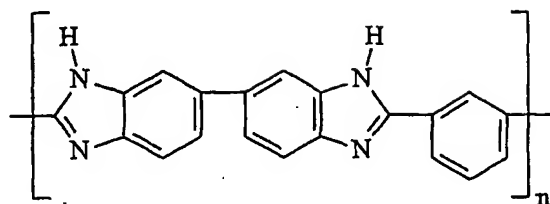


(1P-2)



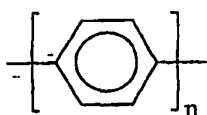
Polyazole:

Polybenzimidazol



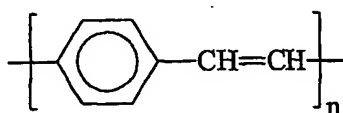
(1S-1)

Polyphenylene:



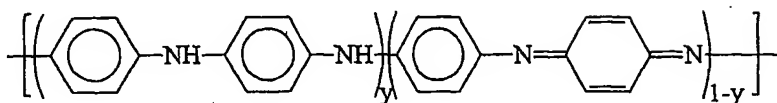
(1P-3)

Polyphenylenvinylen:



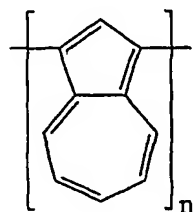
(1Q-1)

Polyanilin:



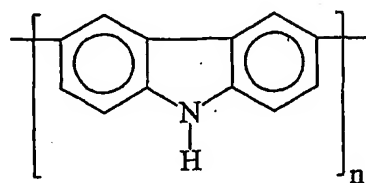
(1O-1)

Polyazulen:



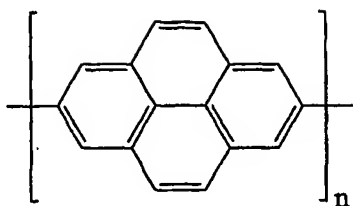
(1P-4)

Polycarbazol:



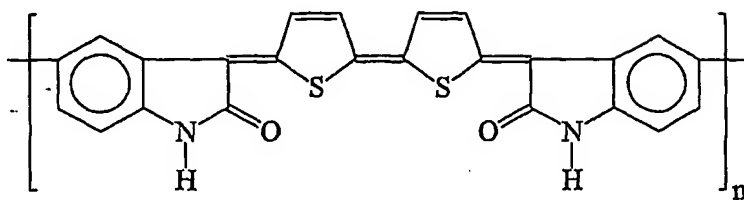
(1P-5)

Polypyren:



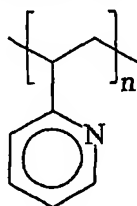
(1P-6)

Polyindophenine:

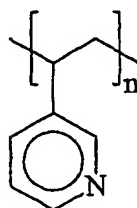


(1P-7)

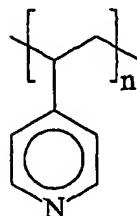
Polyvinylpyridin:



(1R-1)



(1R-2)



(1R-3)

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden vernetzte Polymere mit  
wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1A-1), (1B-1), (1C-1), (1I-1),  
(1G-1), (1E-1), (1H-1), (1I-1), (1F-1), (1J-1), (1K-1), (1L-1), (1M-1) und/oder  
5 (1N-1).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet n die Anzahl der wiederkehrenden Einheiten entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers. Diese Anzahl der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer  
 5 gleich 10, insbesondere größer gleich 100. Vorzugsweise ist die Anzahl der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) entlang einer Makromolekülkette des vernetzten Polymers eine ganze Zahl größer gleich 10, insbesondere größer gleich 100.

10

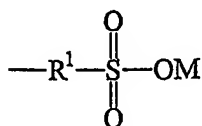
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Makromolekülkette größer als 25.000 g/mol, zweckmäßigerweise größer 50.000 g/mol, insbesondere größer 100.000 g/mol.

15

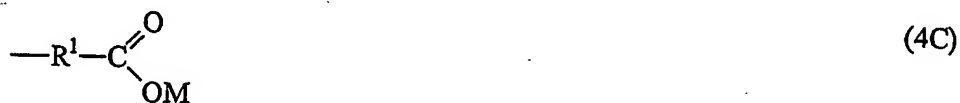
Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer kann grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten entlang einer Makromolekülkette aufweisen.

Vorzugsweise jedoch weist es entlang einer Makromolekülkette nur gleiche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E),  
 20 (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H), vorzugsweise der allgemeinen Formel (4A), (4B), (4C) und/oder (4D),  
 25 zweckmäßigerweise der allgemeinen Formel (4A), (4B) und/oder (4C), insbesondere der allgemeinen Formel (4A) auf:



(4A)

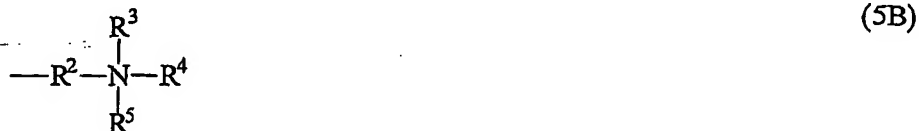


Dabei bezeichnen die Reste R<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Bindung oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe. Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R<sup>1</sup> eine Bindung.

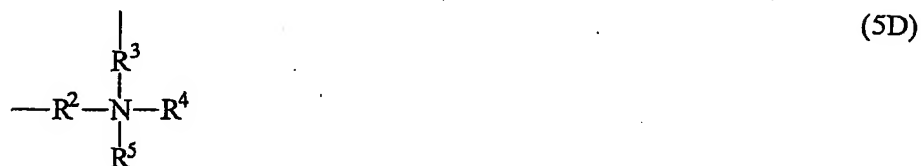
M steht für Wasserstoff, ein Metallkation, vorzugsweise Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion, zweckmäßigerweise für Wasserstoff oder Li<sup>+</sup>, insbesondere für Wasserstoff.

X ist ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist.

Weiterhin weist der Rest R erfindungsgemäß zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B), vorzugsweise (5A) auf,



und/oder der Rest R ist zumindest teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D), vorzugsweise (5C).



5

In diesem Zusammenhang kennzeichnen die Reste  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, wobei mindestens zwei der Reste  $R^2$ ,  $R^3$

10. und  $R^4$  zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können.

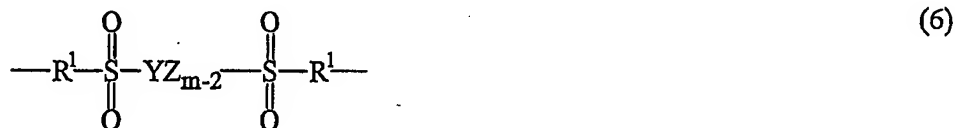
Besonders vorteilhafte Effekte können erzielt werden, wenn R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A-1) und/oder (5A-2) aufweist.



- Dabei kennzeichnet die Reste  $R^{10}$  eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, die mindestens eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe aufweist, oder eine gegebenenfalls alkylierten Heteroaromaten, der entweder mindestens eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe aufweist oder mindestens ein Stickstoffatom
- 5 im heteroaromatischen Kern aufweist.  $R^{11}$  ist Wasserstoff, eine Alkyl-, eine Cycloalkyl, eine Aryl-, oder eine Heteroarylgruppe oder ein Rest  $R^{10}$  mit der vorstehend genannten Bedeutung, wobei  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sein können.
- 10 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden Substituenten der Formel (5A-1), bei welchen  $R^{10}$  ein gegebenenfalls alkylierter Anilinrest oder Pyridinrest, vorzugsweise ein alkylierter Anilinrest ist. Weiterhin werden auch Substituenten der Formel (5A-2) besonders bevorzugt, bei welchen  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gegebenenfalls alkylierte Anilinreste oder Pyridinreste, vorzugsweise alkylierte Anilinreste sind.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) auf,



- die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden, wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht
- 20 verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe, zweckmäßigerweise eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende lineare oder verzweigte Alkylgruppe, ist.

Z bezeichnet Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel



oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen. und m steht für eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise 2.

- 5 Das erfindungsgemäße vernetzte Polymer ist vorzugsweise mit Säure dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymere solche Polymere, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymeren zeigen. Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymere sind Säuren. Säuren
- 10 umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren. Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens
- 15 zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdato-phosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.
- 20 Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ).
- 25 Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein
- 30 Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

Verfahren zur Herstellung von dotierten Kunststoffmembran sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man ein erfindungsgemäße Polymer eine geeignete Zeit, vorzugsweise 0,5 - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei Temperaturen zwischen

5 Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Das Eigenschaftsspektrum des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers kann durch Variation seiner Ionenaustauscherkapazität verändert werden. Vorzugsweise liegt die

10 Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,5 meq/g und 1,9 meq/g, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polymers.

Das erfindungsgemäße Polymer weist einen niedrigen spezifischen Durchgangswiderstand, vorzugsweise von höchstens 100  $\Omega\text{cm}$ , zweckmäßigerweise

15 von höchstens 50  $\Omega\text{cm}$ , insbesondere von höchstens 20  $\Omega\text{cm}$ , jeweils bei 25°C, auf.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran können zum Teil durch ihre Gesamtdicke gesteuert werden. Jedoch besitzen auch äußerst dünne Kunststoffmembranen schon sehr gute mechanische Eigenschaften und eine

20 geringere Permeabilität für Wasserstoff, Sauerstoff und Methanol. Daher sind sie für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 80°C, zweckmäßigerweise oberhalb von 100°C, insbesondere für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 120°C geeignet, ohne daß der Randbereich der Membran-Elektroden-Einheit verstärkt werden muß. Vorzugsweise beträgt die Gesamtdicke der

25 erfindungsgemäßen, dotierten Kunststoffmembran zwischen 5 und 100  $\mu\text{m}$ , zweckmäßigerweise zwischen 10 und 90  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 80  $\mu\text{m}$ .

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung quillt es bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um

30 weniger als 100 %.



- Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen vernetzten Polymers sind dem Fachmann offensichtlich. Jedoch hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Vorgehensweise als ganz besonders geeignet erwiesen, bei der man ein oder mehrere Eduktpolymere, das oder die jeweils oder in Summe die funktionelle Gruppen a), b) und d) aufweisen, wobei d) Sulfinat-Gruppen der allgemeinen Formel (6) bezeichnet



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (7) umgesetzt



- wobei L eine Abgangsgruppe, vorzugsweise eine F, Cl, Br, I, Tosylat, und n eine ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise 2, ist. Dabei weist jedes Eduktpolymer vorzugsweise wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) auf. Weiterhin ist es zweckmäßigerweise nicht kovalent vernetzt.

- Für den Fall, daß bei mindestens einem Eduktpolymer der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) aufweist oder zumindest teilweise eine Gruppe der allgemeinen Formel (5C) ist, kann die Umsetzung mit der Verbindung (7) weiterhin auch zur Bildung von Brücken der allgemeinen Formel (8) und/oder (9) führen.



- Auch die Ausbildung von Brücken zwischen verschiedenen Substuenten der allgemeinen Formel (5A) bzw. zwischen verschiedenen Gruppen der allgemeinen Formel (5C) ist denkbar.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Polymermischung aus

- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a),
- 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und
- 5 3) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d) eingesetzt.

Im Rahmen einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Polymermischung aus

- 10 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und b) und
- 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d) eingesetzt.

Gemäß einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden

- 15 Erfindung kann es auch besonders vorteilhaft sein, eine Polymermischung aus
- 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und d) und
- 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) einzusetzen.

- 20 Weiterhin stellt auch Verfahren, bei welchem man eine Polymermischung aus
- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und
- 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und d) einsetzt, eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

- 25 Erfindungsgemäß kann es auch überaus zweckmäßig sein, mindestens ein Polymer aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und d) einzusetzen.

Das oder die erfindungsgemäß einzusetzenden Eduktpolymere können grundsätzlich unterschiedliche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) aufweisen.

- 30 Vorzugsweise jedoch weisen sie nur gleiche wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) auf.

Die Anzahl der wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise mindestens 100 wiederkehrende Einheiten.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts des oder der Eduktpolymere größer als 25.000 g/mol, zweckmäßigerweise größer 50.000 g/mol, insbesondere größer 100.000 g/mol.

10

Die Synthese der Eduktpolymere aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und/oder d) ist bereits bekannt. Sie kann beispielsweise erfolgen, indem man ein Polymer der allgemeinen Formel (1) mit n-Butyllithium in einem getrockneten aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF), unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise Argon umsetzt und auf diese Weise lithiiert.

15

Zur Einführung der funktionellen Gruppen wird das lithiierte Polymer in an sich bekannter Weise mit geeigneten Funktionalisierungsmitteln, vorzugsweise mit Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel



wobei Subst. der einzuführende Substituent ist, mit Ketonen und/oder Aldehyden, die zu den entsprechenden Alkoholaten umgesetzt werden, und/oder mit Carbonsäureestern und/oder Carbonsäurehalogeniden, die zu den entsprechenden Ketonen umgesetzt werden. Die Einführung von Sulfonatgruppen kann auch durch die Umsetzung des lithiierten Polymers mit  $\text{SO}_3$ , die Einführung von Sulfinatgruppen auch durch die Umsetzung des lithiierten Polymers mit  $\text{SO}_2$  erfolgen.

25

Durch sukzessive Umsetzung mit mehreren unterschiedlichen Funktionalisierungsmitteln werden Polymere erhalten, die mindestens zwei verschiedene Substituenten aufweisen.

30

Für weitere Details wird auf den Stand der Technik, insbesondere auf die Druckschriften US 4,833,219, J. Kerres, W. Cui, S. Reichle; New sulfonated engineering polymers via the melation route. 1. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation“ J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 34, 2421-2438 (1996), WO 00/09588 A1 verwiesen, auf deren Offenbarung hiermit explizit Bezug genommen wird.

Der Funktionalisierungsgrad der Eduktpolymere liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 Gruppen pro Wiederholungseinheit, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,2 Gruppen pro Wiederholungseinheit. Besonders bevorzugt werden Eduktpolymere mit 0,2 bis 0,8 Gruppen a), vorzugsweise Sulfonatgruppen, pro Wiederholungseinheit. Weiterhin haben sich Eduktpolymere mit 0,8 bis 2,2 Gruppen b) pro Wiederholungseinheit besonders bewährt. Darüber hinaus werden mit Eduktpolymeren, die 0,8 bis 1,3 Gruppen d) pro Wiederholungseinheit aufweisen, besonders vorteilhafte Resultate erzielt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, das eine oder die Eduktpolymere in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, zu lösen und mit der Halogenverbindung unter Rühren umzusetzen.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse können dabei erzielt werden, wenn

- a) man die Polymerlösung als Film auf einer Unterlage, vorzugsweise auf einer Glasplatte, einem Gewebe oder einem Vlies, spreitet und
- b) das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur größer 25°C und/oder reduziertem Druck kleiner 1000 mbar abdampft und auf diese Weise eine Polymermembran erhält.

Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Polymers lassen sich auch dadurch verbessern, indem man das Polymer

a) in einem ersten Schritt mit einer Säure behandelt und

b) in einem weiteren Schritt mit deionisiertem Wasser behandelt.

wobei man das Polymer vor dem ersten Schritt gegebenenfalls mit einer Lauge behandelt.

- 5 Mögliche Einsatzgebiete für das erfindungsgemäße kovalent und ionisch vernetzte Polymer sind dem Fachmann offensichtlich. Es eignet sich insbesondere für alle Anwendungen, die für vernetzte Polymere mit niedrigen spezifischen Durchgangswiderständen, vorzugsweise kleiner  $100 \Omega\text{cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , vorgezeichnet sind. Aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften sind sie vor allem für
- 10 Anwendungen in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Sekundärbatterien, Elektrolysezellen und in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, insbesondere in Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen geeignet.

- Weiterhin können sie auch in Membrantrennprozessen, vorzugsweise bei der Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Nanofiltration,
- 15 Elektrodialyse und der Diffusionsdialyse, auf besonders vorteilhafte Weise eingesetzt werden.

- Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die erfindungsgemäße Lehre auf diese Beispiele beschränkt werden soll. Dabei wurden die angegebenen Eigenschaftswerte, ebenso wie die
- 20 vorstehend beschriebenen Werte, wie folgt ermittelt:

- Zur Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität IEC wurde ein Stück protonierter Ionormembran bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 1 mg der Membran wurden in etwa 50 ml gesättigte NaCl-Lösung gegeben. Dadurch erfolgte ein Ionenaustausch der
- 25 Sulfonatgruppen, die  $\text{H}^+$ -Ionen gingen in die gesättigte Lösung über. Man rührte oder schüttelte die Lösung mit der Membran etwa 24 Stunden. Danach wurden zur Lösung 2 Tropfen des Indikators Bromthymolblau zugegeben und mit 0,1-normaler NaOH-Lösung bis zum Farbumschlag gelb/blau titriert. Die IEC wurde wie folgt berechnet:

$$\text{IBC [meq/g]} = (\text{Normalität NaOH [meq/ml]} * \text{Verbrauch NaOH [ml]} \\ * \text{Faktor NaOH}) / \text{Masse Membran [g]}$$

Der spezifische Durchgangswiderstand  $R^{\text{sp}}$  der Membranen wurde mittels Impedanz-Spektroskopie (IM6 Impedanzmeßgerät, Zahner elektrik) in einer Plexiglaseinheit mit goldbeschichteten Kupferelektroden (Elektrodenfläche  $0,25 \text{ cm}^2$ ) bestimmt. Dabei bezeichnet erfindungsgemäß die Impedanz, bei welcher der Phasenwinkel zwischen Stromstärke und Spannung 0 war, den spezifischen Durchgangswiderstand. Die konkreten Meßbedingungen waren wie folgt: es wurde  $0,5 \text{ N HCl}$  verwendet, die zu vernessende Membran wurde zwischen zwei Nafion 117-Membranen gepackt, die Mehrschichtanordnung Nafion 117/Membran/ Nafion 117-Membran wurde zwischen die zwei Elektroden gepreßt. Auf diese Weise wurden die Grenzflächen-Widerstände zwischen Membran und Elektrode eliminiert, indem man zunächst die Mehrschichtanordnung aller 3 Membranen und dann die zwei Nafion 117-Membranen alleine gemessen hat. Die Impedanz der Nafion-Membranen wurde von der Impedanz aller 3 Membranen subtrahiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden die spezifischen Durchgangswiderstände bei  $25^\circ\text{C}$  bestimmt.

Zur Bestimmung der Quellung wurden die Membranen in deionisiertem Wasser bei der jeweiligen Temperatur äquilibriert, und dann gewogen ( $= m^{\text{gequollen}}$ ). Danach wurden die Membranen in einem Trockenschrank bei erhöhter Temperatur getrocknet und wiederum gewogen ( $= m^{\text{trocken}}$ ). Der Quellungsgrad errechnet sich wie folgt:

$$Q = (m^{\text{gequollen}} - m^{\text{trocken}}) / m^{\text{trocken}}$$

25

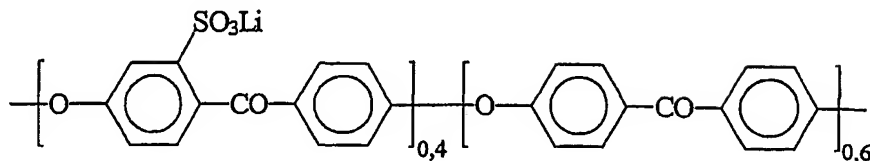
a.) eingesetzte Polymere

a-1) PSU Udel®:

PSU P 1800 (Fa. Amoco)

a-2) PEK-SO<sub>3</sub>Li:

Lithiumsalz von sulfoniertem Polyetherketon PEK;

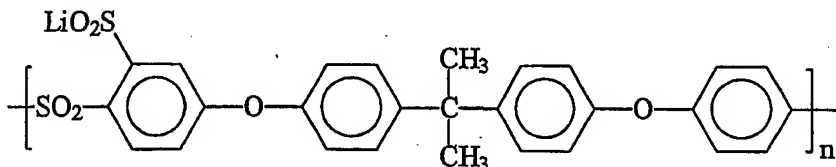


Herstellung:

- 5 100 g PEK-SO<sub>3</sub>H mit einer Ionenaustauscherkapazität von 1,8 meq SO<sub>3</sub>H/g  
Polymer wurden in 1000 ml einer 10 Gew-%igen wäßrigen LiOH-Lösung für  
24 Stunden gerührt. Danach wurde das Li-ausgetauschte PEK-SO<sub>3</sub>Li  
abfiltriert, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers mit Wasser  
gewaschen und danach bei 100°C für 48 h getrocknet. Das resultierende  
10 Polymer enthielt 0,4 SO<sub>3</sub>Li-Einheiten pro Wiederholungseinheit  
(Ionenaustauscherkapazität (IEC) der protonierten Form = 1,8 meq SO<sub>3</sub>H/g).

a-3) PSU-SO<sub>2</sub>Li:

Lithiumsalz von sulfiniertem Polyethersulfon PSU Udel®



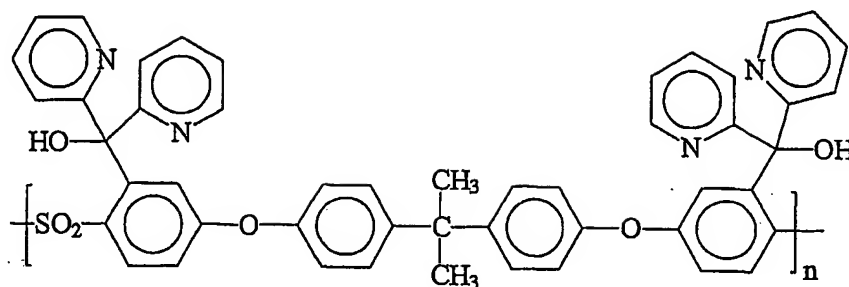
15

erhalten gemäß US 4,833,219 oder J. Kerres, W. Cui, S. Reichle; New  
sulfonated engineering polymers via the melation route. 1. Sulfonated  
poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation" J. Polym.  
Sci.: Part A: Polym. Chem. 34, 2421-2438 (1996)

20

IEC der protonierten Form = 1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g

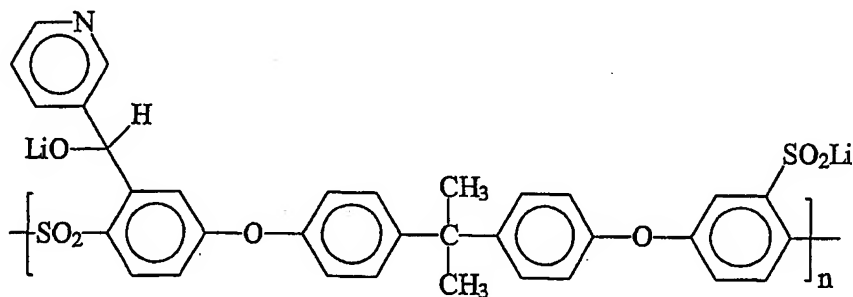
## a-4) PSU-DPK:



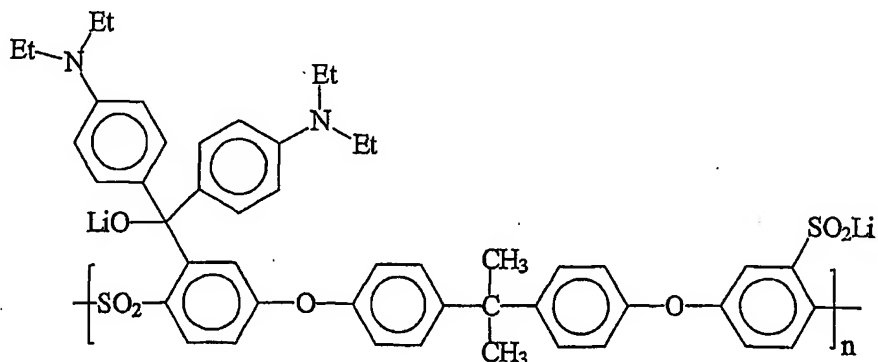
erhalten durch Umsetzung von 2,2'-Dipyridylketon mit lithiiertem PSU Udel  
(gemäß WO 00/09588 A1);

5

eine 2,2'-Dipyridylketon-Einheit pro Wiederholungseinheit

a-5) Synthese von PSU-P3-SO<sub>2</sub>Li, PSU-EBD-SO<sub>2</sub>LiPSU-P3-SO<sub>2</sub>Li,

10

PSU-EBD-SO<sub>2</sub>Li

Zunächst wurde PSU Udel® in trockenem THF gelöst und unter Argon auf –  
75°C heruntergekühlt. Spuren von Wasser im Reaktionsansatz wurden mit 2,5  
M n-Butyllithium (n-BuLi) entfernt. Anschließend wurde das gelöste Polymer

15



mit 10 M n-BuLi lithiiert. Man ließ den Ansatz eine Stunde lang reagieren und gab dann Pyridin-3-aldehyd oder 4,4'-Bis-(N,N-diethylamino)benzophenon zu. Die Reaktionstemperatur wurde danach auf  $-20^{\circ}\text{C}$  für eine Stunde erhöht. Für die Umsetzung mit  $\text{SO}_2$  wurde anschließend wieder auf  $-75^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das  $\text{SO}_2$  eingeleitet.

Zur Aufarbeitung spritzte man 10 ml einer Isopropanol-Wasser-Mischung in die Reaktionslösung, erwärmte auf Raumtemperatur, fällte das Polymer in einem Überschuß Isopropanol aus, filtrierte das resultierende Polymer ab und wusch es gegebenenfalls mit Isopropanol. Zur Reinigung wurde das Polymer in Methanol aufgeschlämmt und erneut abfiltriert. Die Trocknung des Polymers erfolgte im Vakuum, vorzugsweise bei  $80^{\circ}\text{C}$ . Die Substitutionsgrade wurden durch quantitative Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten.

Tabelle 1: Synthese von PSU-P3- $\text{SO}_2\text{Li}$  und PSU-EBD- $\text{SO}_2\text{Li}$

	Ansatz	Substitutionsgrad pro Wiederholungseinheit
PSU-P3- $\text{SO}_2\text{Li}$	10 ml 10 M BuLi 1000 ml THF 22,1 g PSU Udel® 5,35 g Pyridin-3-aldehyd $\text{SO}_2$	0,8 Pyridin-3-aldehyd 1,2 $\text{SO}_2\text{Li}$
PSU-DEB- $\text{SO}_2\text{Li}$	10 ml 10 M BuLi 1000 ml THF 22,1 g PSU Udel® 16,22 g 4,4'-Bis-(N,N-diethylamino)benzophenon $\text{SO}_2$	0,4 4,4-Bis(N,N-diethylamino)benzophenon 1,6 $\text{SO}_2\text{Li}$

## b.) Membranherstellung

- Die Polymere PEK-SO<sub>3</sub>Li, PSU-P3-SO<sub>2</sub>Li, PSU-EBD-SO<sub>2</sub>Li, PSU-DPK und/oder PSUSO<sub>2</sub>Li wurden gemäß Tabelle 2 in NMP gelöst und filtriert. Die Polymerlösung
- 5 wurde dann im Vakuum entgast und anschließend mit 1,4-Dijodbutan versetzt. Danach wurde sie auf eine Glasplatte gegossen und ausgerakelt. Die Glasplatte wurde in einem Ofen bei 60°C für eine Stunde, dann bei 90°C für eine weitere Stunde und schließlich bei 120°C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Platte wurde auf
- 10 Raumtemperatur abgekühlt und in ein Wasserbad gelegt. Die Membran wurde von der Glasplatte abgetrennt und in 10% HCl bei 90°C für einen Tag im Ofen gelagert. Anschließend wurde sie in deionisiertem Wasser bei 60°C konditioniert.

## c.) Charakterisierung der Membranen

- 15 Die Kenndaten der Membranen werden in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Dabei wurde die theoretische Ionenaustauscherkapazität  $IEC^{theo}$  unter Berücksichtigung sowohl der ionischen als auch der kovalenten Vernetzung berechnet. Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß die kovalent und ionisch vernetzten Membranen deutlich niedrigere Quellungswerte als die rein ionisch vernetzten
- 20 Membranen aufweisen, und dies selbst bei Temperaturen von 90°C.

Tabelle 2: Membrankennndaten

Membran	Zusammensetzung	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	IEC <sup>exp</sup> [meq/g]	IEC <sup>theo</sup> [meq/g]	R <sup>sp</sup> [ $\Omega\text{cm}$ ]
Beispiel 1 (wz054)	0,77 g PSU-EBP 2,0 g PEK-SO <sub>3</sub> Li 0,6 g 1,4-Diiodbutan	64	1,03	1,09	6,87
Beispiel 2 (wz051)	0,77 g PSU-P3 2,0 g PEK-SO <sub>3</sub> Li 0,48 g 1,4-Diiodbutan	87	0,81	0,88	3,62
Beispiel 3 (wz40)	3 g PEK-SO <sub>3</sub> Li 0,3 g PSUSO <sub>2</sub> Li 0,3 g PSU-DPK 0,205 ml 1,4-Diiodbutan	113	1,43	1,4	13,4
Beispiel 4 (wz40R)	1 g PEK-SO <sub>3</sub> Li 0,3 g PSUSO <sub>2</sub> Li 0,3 g PSU-DPK 0,205 ml 1,4-Diiodbutan	52	0,86	0,89	35,96
Vergleich 1 (wz43)	3 g PEK-SO <sub>3</sub> Li 0,3 g PSU-DPK	126	1,52	1,52	7,8
Vergleich 2 (wz43R)	1 g PEK-SO <sub>3</sub> Li 0,5 g PSU-DPK	56	0,92	0,79	24,5
Vergleich 3	PEK-SO <sub>3</sub> H	82	1,63	1,8	7,13

IEC<sup>exp</sup>: experimentell bestimmte IonenaustauscherkapazitätR<sup>sp</sup>: spezifischer Durchgangswiderstand

Tabelle 3: Quellungsverhalten der Membranen in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

Membran	Quellung in [%]			
	25°C	40°C	60°C	90°C
Beispiel 1 (wz054)	40,79	46,05	46,05	59,21
Beispiel 2 (wz051)	38,46	44,61	44,61	61,54
Beispiel 3 (wz40)	42	42,48	58,41	151,33
Beispiel 4 (wz40R)	22,9	27,1	29,2	35,9
Vergleich 1 (wz43)	95,9	110,4	161,09	224,43
Vergleich 2 (wz43R)	29	33,77	34,2	48,05
Vergleich 3 PEK-SO <sub>3</sub> H	107,32	122	129,27	139,02

Patentansprüche:

1. Kovalent und ionisch vernetztes Polymer aufweisend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel



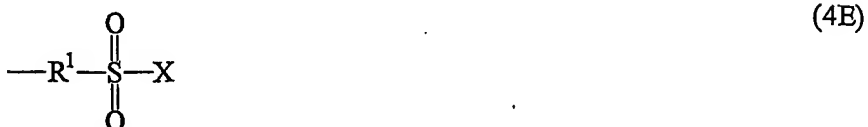
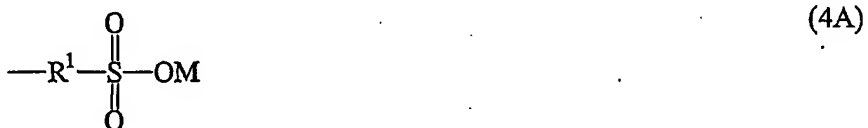
5 worin Q eine Bindung, Sauerstoff, Schwefel,

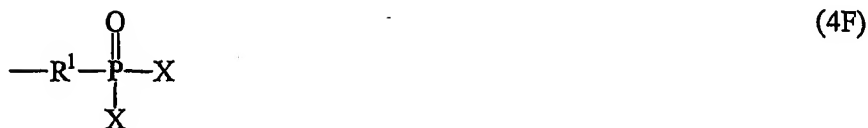


der Rest R ein zweiwertiger Rest einer aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung ist,

dadurch gekennzeichnet, daß

- a) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (4A),  
10 (4B), (4C), (4D), (4E), (4F), (4G) und/oder (4H) aufweist,





wobei die Reste R<sup>1</sup> unabhängig voneinander eine Bindung oder eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind,

5 M Wasserstoff, ein Metallkation, vorzugsweise Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, oder ein gegebenenfalls alkyliertes Ammoniumion ist und

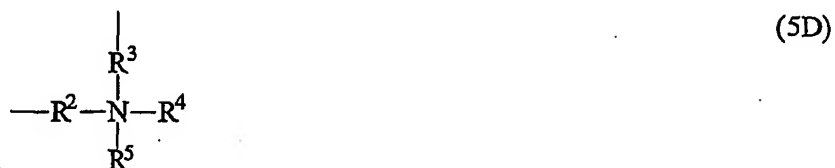
X ein Halogen oder eine gegebenenfalls alkylierte Aminogruppe ist,

b) der Rest R zumindest teilweise Substituenten der allgemeinen Formel (5A) und/oder (5B) aufweist,



10 worin R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe sind, wobei mindestens zwei der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zu einem gegebenenfalls aromatischen Ring geschlossen sein können, und/oder der Rest

15 R zumindest teilweise ein Gruppe der allgemeinen Formel (5C) und/oder (5D) ist



und

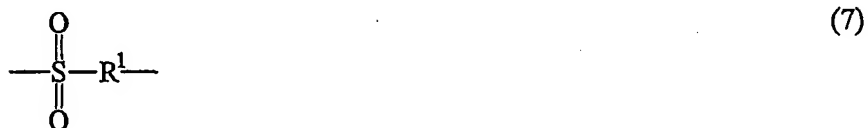
c) der Rest R zumindest teilweise Brücken der allgemeinen Formel (6) aufweist,



die mindestens zwei Reste R miteinander verbinden,

wobei Y eine 1 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls alkylierte Arylgruppe ist,

Z ist Hydroxyl, eine Gruppe der allgemeinen Formel

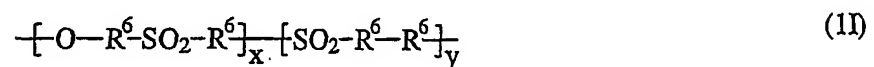
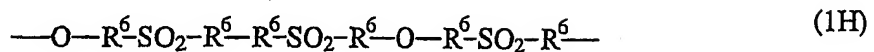
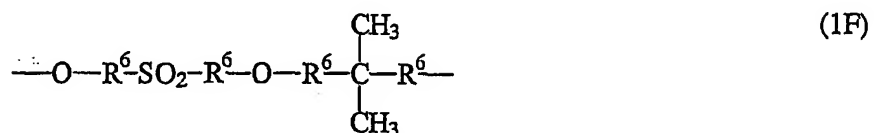


oder eine Gruppe mit einem Molekulargewicht größer 20 g/mol bestehend aus den optionalen Komponenten H, C, O, N, S, P und Halogenatomen ist und

m eine ganze Zahl größer gleich 2 ist.

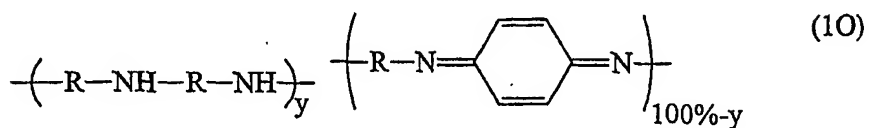
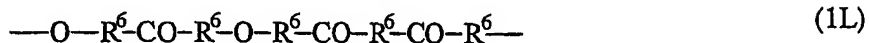
2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (1) Einheiten entsprechend den allgemeinen Formeln (1A), (1B), (1C), (1D), (1E), (1F), (1G), (1H), (1I), (1J), (1K), (1L), (1M), (1N), (1O), (1P), (1Q), (1R), (1S) und/oder (1T) sind,





mit  $0 < x, y < 100\%$

bezogen auf die Anzahl aller wiederkehrenden Einheiten



mit  $0 < y < 100\%$







worin die Reste  $R^6$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines  $C_{10}$ -Aromaten, ein zweiwertiger Rest eines  $C_{14}$ -Aromaten und/oder ein zweiwertiger Pyren-Rest sind,

die Reste  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  ein-, vier- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

und die Reste U, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, sind.

3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Säure dotiert ist.
4. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 25°C einen spezifischen Durchgangswiderstand von höchstens 100  $\Omega\text{cm}$  aufweist.
5. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 90°C in deionisiertem Wasser um weniger als 100 % quillt.
6. Polymer gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,5 meq/g und 1,9 meq/g, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polymers, aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Eduktpolymere, das oder die jeweils oder in Summe die funktionelle Gruppen a), b) und d) aufweisen,
- 5 wobei a) und b) gemäß Anspruch 1 definiert sind und d) Sulfinat-Gruppen der allgemeinen Formel (6) bezeichnet



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (7) umgesetzt



wobei L eine Abgangsgruppe und n eine ganze Zahl größer gleich 2 ist.

- 10 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymermischung aus
- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a),
  - 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und
  - 3) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d)
- 15 einsetzt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und b) und
  - 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen d)
- einsetzt.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 1) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und d) und
  - 2) mindestens ein Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b)
- einsetzt.
- 25 11. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 1) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen a) und
  - 2) mindestens einem Eduktpolymer aufweisend funktionelle Gruppen b) und d)

einsetzt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Polymer aufweisend funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel a), b) und d)  
5 einsetzt.
13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7-12, dadurch gekennzeichnet, daß man das eine oder die Eduktpolymere in einem polaraprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, löst  
10 und mit der Halogenverbindung unter Rühren umsetzt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß  
a) man die Polymerlösung als Film auf einer Unterlage spreitet und  
b) das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur größer 25°C und/oder reduziertem Druck kleiner 1000 mbar abdampft und auf diese Weise  
15 eine Polymermembran erhält.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer  
a) in einem ersten Schritt mit einer Säure behandelt und  
b) in einem weiteren Schritt mit deionisiertem Wasser behandelt,  
20 wobei man das Polymer vor dem ersten Schritt gegebenenfalls mit einer Lauge behandelt.
16. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer mit einer Säure, vorzugsweise mit Phosphorsäure dotiert.
- 25 17. Verwendung des Polymers gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Sekundärbatterien, Elektrolysezellen und in Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen, insbesondere in Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.

18. Verwendung des Polymers gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in Membrantrennprozessen, vorzugsweise bei der Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Nanofiltration, Elektrodialyse und der Diffusionsdialyse.